

31
4

PCT/EP 03 / 10429

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'd PCT/PTC

08 MAR 2005

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 43 576.6

Anmeldetag: 19. September 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten

IPC: C 08 F 10/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten

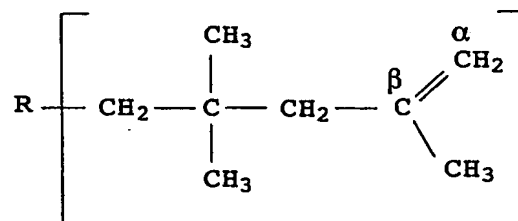
5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Vinylidengruppierungen von wenigstens 75 mol-%.

- 10 Unter endständigen Vinylidengruppierungen oder endständigen Doppelbindungen werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung solche Doppelbindungen verstanden, deren Lage im Polyisobutenmakromolekül durch die allgemeine Formel

15

20



25

beschrieben wird, in der R für einen Polyisobutenylrest steht. Die Art und der Anteil der im Polyisobuten vorhandenen Doppelbindungen kann mit Hilfe von ^1H oder ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt werden.

30

35

Solche hochreaktiven Polyisobutene werden als Zwischenprodukt zur Herstellung von Additiven für Schmier- und Kraftstoffe verwendet, wie sie beispielsweise in der DE-A 27 02 604 beschrieben sind. Die höchste Reaktivität zeigen die endständigen Vinylidengruppen mit 2-Methyl-Substitution, wohingegen Neopentylsubstitution oder die weiter im Inneren der Makromoleküle liegenden Doppelbindungen je nach ihrer Lage im Makromolekül keine oder nur eine geringe Reaktivität in den üblichen Funktionalisierungsreaktionen zeigen. Der Anteil an endständigen Vinylidengruppierungen im Molekül ist daher das wichtigste Qualitätskriterium für diesen Polyisobutentypus.

40

45 AE 292/2001 119/Ab 18.09.02

2

Die US 5,286,823 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung hochreaktiver Polyisobutene durch kationische Polymerisation von Isobuten in Gegenwart von Bortrifluorid und sekundären Alkoholen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Ethern mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen.

Die WO 93/10063 offenbart Bortrifluorid-Etherat-Komplexe, worin der Ether wenigstens über ein an das Ethersauerstoffatom gebundenes tertiäres Kohlenstoffatom verfügt. Die Komplexe dienen zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere Isobuten, zu Polymeren mit hohem Gehalt an Vinylidengruppierungen.

Die EP-A 1 026 175 beschreibt die Herstellung von Isobutenpolymeren mit wenigstens 80 mol-% Molekülen mit terminaler Vinylendenstruktur unter Verwendung von Komplexkatalysatoren aus Bortrifluorid, Ether und Alkohol und/oder Wasser in bestimmten Mengen.

Das erzielbare Molekulargewicht des Polyisobutens hängt - neben anderen Faktoren - entscheidend von der auf die eingesetzten Olefinmonomere bezogenen relativen Menge des Bortrifluorid-Komplexkatalysators ab. Mit höheren Katalysatormengen werden niedrigere Molekulargewichte erreicht und umgekehrt. Die erforderliche Menge an Bortrifluorid stellt bei der Herstellung niedermolekularer Polyisobutene einen beträchtlichen Kostenfaktor dar.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem hohen Gehalt an endständigen Vinylidendoppelbindungen bereitzustellen, bei dem bei einer gegebenen relativen Menge an Komplexkatalysator niedrigere Molekulargewichte erhalten werden oder die Katalysatormenge verringert werden kann, um ein gegebenes Molekulargewicht zu erhalten.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Vinylidendoppelbindungen von wenigstens 75 mol-%, bei dem man Isobuten oder isobutenhaltige Kohlenwasserstoffgemische in flüssiger Phase in Gegenwart eines Bortrifluorid-Komplex-Katalysators der Zusammensetzung

$$a(\text{BF}_3) : b(\text{Col}) : c(\text{Co}_2)$$

polymerisiert, wobei

- Col für wenigstens einen tertiären Alkohol steht,

- Co₂ für wenigstens eine unter Wasser, primären Alkoholen, sekundären Alkoholen, Dialkylethern, Alkancarbonsäuren und Phenolen ausgewählte Verbindung steht,
- 5 - das Verhältnis c:b im Bereich von 0,9 bis 1,8, vorzugsweise 0,8 bis 1,2, liegt, und
- das Verhältnis (b+c):a im Bereich von 0,9 bis 3,0, vorzugsweise 1,0 bis 2,5, liegt.

10

Als Einsatzstoffe (Isobuten-Feedstock) für das erfindungsgemäße Verfahren kommen sowohl Reinisobuten als auch Isobuten-haltige Kohlenwasserstoffmischungen, beispielsweise Butadien-freie C₄-Rafinate aus Crackern oder C₄-Schnitte der Isobutan-Dehydrierung mit

- 15 Isobutengehalten von mehr als 40 Gew.-% in Frage. Es können inerte Lösungsmittel, wie gesättigte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Pentan, Hexan, Isooctan oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan oder Trichlormethan, mitverwendet werden.

20

Als Katalysatoren werden im erfindungsgemäßen Verfahren Bortrifluorid-Komplexe mit wenigstens zwei Komplexbildnern verwendet, nämlich wenigstens einem tertiären Alkohol und wenigstens einer

- 25 koholen, Dialkylethern, Alkancarbonsäuren und Phenolen ausgewählt ist. Die Komplexbildner beeinflussen die Polymerisationsaktivität des Bortrifluorids so, dass die Polymerisation zum einen ein niedermolekulares Polyisobuten ergibt und zum anderen die Isomerisierungsaktivität des Bortrifluorids hinsichtlich der Isomerisierung von endständigen Doppelbindungen zu im Inneren des Polyisobutenmoleküls gelegenen, nicht oder nur wenig reaktiven
- 30 Doppelbindungen verringert wird.

Geeignete Komplexbildner Co₁ sind z.B. tert-Butanol oder 1,1-Dimethyl-1-propanol, wovon tert-Butanol am meisten bevorzugt ist.

- 35 Geeignete Komplexbildner Co₂ sind Wasser, primäre Alkohole, vorzugsweise C₁- bis C₂₀-Alkohole, sekundäre Alkohole, vorzugsweise C₃- bis C₂₀-Alkohole, Phenole, wie Phenol, das gegebenenfalls einen oder mehrere Alkylsubstituenten trägt, Carbonsäuren, vorzugsweise C₁- bis C₂₀-Carbonsäuren sowie Dialkylether, vorzugsweise
- 40 C₂- bis C₂₀-Dialkylether, wovon solche bevorzugt sind, worin wenigstens ein Alkylrest ein sekundärer oder tertiärer Alkylrest ist. Als Komplexbildner Co₂ sind Methanol, Ethanol, 2-Propanol oder 2-Butanol am meisten bevorzugt.

45

Die Bortrifluorid-Komplex-Katalysatoren können vor ihrem Einsatz vorgeformt werden oder in situ im Polymerisationsreaktor erzeugt werden, wie dies in EP-A 628 575 beschrieben ist. Als Rohstoff zur Herstellung der Bortrifluorid-Komplex-Katalysatoren wird

5 zweckmäßigerweise gasförmiges Bortrifluorid benutzt, wobei technisches, noch geringe Mengen Schwefeldioxid und SiF_4 enthaltendes Bortrifluorid (Reinheit: 96,5 Gew.-%), vorzugsweise aber hochreines Bortrifluorid (Reinheit: 99,5 Gew.-%) verwendet werden kann. Besonders bevorzugt wird Siliciumtetrafluorid-freies Bortrifluorid zur Katalysatorherstellung verwendet.

10

Pro mol Olefinmonomere setzt man vorzugsweise 0,5 bis 10 mmol Komplekkatalysator, berechnet als Bortrifluorid, ein.

- 15 Die Polymerisation des Isobutens erfolgt vorzugsweise nach einem kontinuierlichen Verfahren. Dazu kann in an sich herkömmlichen Reaktoren, wie Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren oder Rührkesseln gearbeitet werden. Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation in einem Schlaufenreaktor, also einem Rohr- oder Rohrbündelreaktor mit stetigem Umlauf des Reaktionsgutes, wobei in der Regel
- 20 das Verhältnis von Zulauf zu Umlauf Z/U im Bereich von 1:5 bis 1:500, vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 1:200 v/v, variiert werden kann.
- 25 Die Polymerisation erfolgt zweckmäßigerweise bei Temperaturen unterhalb 0 °C, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis -40 °C, insbesondere im Bereich von -10 bis -40 °C und besonders bevorzugt im Bereich von -20 bis -40 °C. In der Regel wird die Polymerisation bei einem Druck im Bereich von 0,5 bis 20 bar (absolut) durchgeführt. Die Wahl des Druckbereichs richtet sich in
- 30 erster Linie nach den verfahrenstechnischen Bedingungen. So empfiehlt es sich bei Rührkesseln, unter Siedekühlung und damit unter Eigendruck, d. h. Unterdruck, zu arbeiten, wohingegen Umlaufreaktoren (Schlaufenreaktoren) bei Überdruck besser arbeiten. Zugleich wird durch Druck und Turbulenz die Bortrifluorideinmischung beschleunigt, so dass dieser Reaktortyp bevorzugt ist. Auf
- 35 das Resultat der Polymerisationsreaktion ist jedoch die Wahl des Druckes in der Regel unerheblich.
- 40 Vorzugsweise wird die Polymerisation unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Da die Polymerisationsreaktion exotherm verläuft, muss in diesem Fall die Polymerisationswärme abgeführt werden. Dies geschieht in der Regel mit Hilfe einer Kühlvorrichtung, die beispielsweise mit flüssigem Ammoniak als Kühlmittel betrieben
- 45 werden kann. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Polymerisationswärme durch Siedekühlung auf der Produktseite des Reaktors abzuführen. Dies geschieht durch Verdampfung des Isobutens

und/oder anderer, leicht flüchtiger Bestandteile des Isobuten-Feedstocks. Die Art der Kühlung hängt von dem jeweils verwendeten Reaktortyp ab. Rohrreaktoren werden vorzugsweise mittels Außenkühlung gekühlt, wobei die Reaktionsrohre beispielsweise mittels eines Kühlmantels mit siedendem Ammoniak gekühlt werden. 5
Rührkesselreaktoren werden bevorzugt durch Innenkühlung, z. B. mittels Kühlschlangen, oder durch produktseitige Siedekühlung thermostatisiert.

10 Die Verweilzeit des zu polymerisierenden Isobutens im Reaktor liegt je nach Reaktionsbedingungen und gewünschten Eigenschaften des herzustellenden Polymerisats im Bereich von 1 bis 120 Minuten, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 60 Minuten.

15 Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsaustrag zweckmäßigerweise in ein Medium geleitet, das den Polymerisationskatalysator desaktiviert und auf diese Weise die Polymerisation abbricht. Dazu können beispielsweise Wasser, Alkohole, Ether, Acetonitril, Ammoniak, Amine oder wässrige Lösungen von Mineralbasen, wie Alkali-

20 metall- und Erdalkalimetall-Hydroxidlösungen, Lösungen von Carbonaten dieser Metalle u. ä. verwendet werden. Bevorzugt wird ein Abbruch mit Wasser bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C, beispielsweise in Form einer Druckwäsche. Die Temperatur des verwendeten Wassers richtet sich nach der angestrebten Mischtemperatur,

25 bei der die Phasentrennung stattfindet. Im weiteren Gang der Aufarbeitung wird das Polymerisationsgemisch gegebenenfalls einer oder mehreren Extraktionen zur Entfernung von Restmengen an Katalysator - üblicherweise Methanol- oder Wasserwäschen - unterworfen. Bei der Wasserwäsche wird außer dem Katalysator auch im Zuge
30 der Polymerisation entstandener Fluorwasserstoff entfernt. Anschließend werden destillativ nicht umgesetztes Isobuten, Lösungsmittel und flüchtige Isobutenoligomere abgetrennt. Der Sumpf wird von Resten des Lösungsmittels und Monomeren, beispielsweise über Ringspaltverdampfer oder durch Stragentgasung, befreit.

35

Wird Reinisobuten als Ausgangsstoff verwendet, kann dieses, ebenso wie Isobutenoligomere und Lösungsmittel, in die Polymerisation zurückgeführt werden. Bei Verwendung von isobutenhaltigen C₄-Schnitten werden das nichtumgesetzte Isobuten und die übrigen

40 C₄-Kohlenwasserstoffe im allgemeinen nicht zurückgeführt, sondern anderen Verwendungen zugeführt, beispielsweise der Herstellung von niedermolekularem Polyisobuten oder von Methyl-t-butylether. Leichtflüchtige Fluor-haltige Nebenprodukte, wie sek.- und tert.-Butylfluorid, können vom Polyisobuten zusammen mit den anderen

45 Kohlenwasserstoffen entfernt und destillativ oder extraktiv von diesen Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, hochreaktive Polyisobutene sowohl aus Reinisobuten als auch aus isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen herzustellen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können zahlenmittlere Molekulargewichte im Bereich von 500 bis 50000 Dalton, vorzugsweise 500 bis 2500 Dalton, bei einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von wenigstens 75 mol-%, vorzugsweise wenigstens 78 mol-%, insbesondere wenigstens 80 mol-% erzielt werden. Darüber hinaus sind die erhaltenen Polyisobutene durch eine enge Molekulargewichtsverteilung charakterisiert. Sie weisen vorzugsweise eine Dispersität M_w/M_n im Bereich von 1,3 bis 5, insbesondere von 1,2 bis 2, auf.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

15

Beispiele

Miniplant:

20 Als Reaktor wurde ein Umlaufreaktor, bestehend aus einem Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm² und einer Länge von 7,1 m und einer Zahnrادpumpe mit einer Fördermenge von 50 l/h benutzt; das Gesamtreaktionsvolumen betrug 100 ml. Rohr und Pumpenkopf befanden sich getaucht in einem Kryostaten mit einer Badtemperatur von -15 °C. Die Zuläufe befanden sich auf der Saugseite der Zahnrادpumpe, der Reaktorausgang auf der Druckseite über eine Kapillare mit 2 mm Innendurchmesser, 40 cm Länge und Druckhaltung auf 3 bar. Unmittelbar hinter der Druckhaltung befand sich eine Mischpumpe, mittels welcher Wasser zum Reaktionsabbruch eingebracht wurde. In einem Absetzgefäß mit Standhaltung wurde die wässrige Phase bei 20 °C abgetrennt, die organische Phase in einer Adsorptionskolonne über Aluminiumoxid (Verweilzeit 5 Minuten) getrocknet, bevor die organische Phase in zwei Stufen entgast wurde. Die erste Entgasungsstufe arbeitete drucklos bei 150 °C Sumpftemperatur, die zweite Stufe bei 10 mbar und 210 °C Sumpftemperatur. Die Brüden wurden kondensiert und zwei Stunden nach Versuchsbeginn ins Polymerisationssystem zurückgeführt, verbrauchtes Isobuten wurde ergänzt.

40 Versuchsdurchführung:

Zu Beginn war die Apparatur mit reinem Hexan gefüllt. Dann wurden 307 g/h Isobuten und 317 g/h Hexan sowie alle weiteren Zuläufe zugeführt, wobei die Komplexbildner in Form einer 10%igen Lösung in Hexan dosiert wurden. Bei Verwendung von Wasser als Co-Komplexbildner wurde das Wasser mit dem Isobuten dem Reaktor zugeführt. Es wurde darauf geachtet, dass die Zulaufstelle nicht in

die Kühlflüssigkeit des Kryostats eintauchte, damit das Wasser nicht ausgefrieren konnte. Die BF_3 -Menge wurde konstant dosiert, die Komplexbildnermenge wurde so reguliert, dass der Umsatz 90 % betrug. Die Polymerisationstemperatur wurde mit der Badtemperatur des Kryostats auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Polymerisationsergebnisse.

| Bsp. | Zuläufe | | | | PIB nach 1 Stunde | | PIB nach 3 Ta- gen | |
|------|---------------|-------------------|------------------------|----------|-------------------------|------------------|--------------------------|------------------|
| | BF_3 | tert-Buta- nol | Co-Komplexbild- ner | | Molge- wicht | Reakti- vität | Molge- wicht | Reakti- vität |
| | [mmol/h] | [mmol/h] | Art | [mmol/h] | M_N | [%] | M_N | [%] |
| 1 | 10 | - | Methanol | 15 | 1150 | 78 | - | - |
| 2 | 10 | - | Ethanol | 17 | 1070 | 82 | - | - |
| 3 | 10 | - | Isoprop. | 18 | 1030 | 85 | - | - |
| 4 | 10 | 12 | - | - | kein stabiler Lauf | | | |
| 5 | 10 | 9 | Methanol | 9 | 790 | 82 | 750 | 85 |
| 5 | 10 | 8 | Methanol Wasser | 5 5 | 800 | 82 | 770 | 85 |
| 6 | 10 | 9 | Isoprop. | 9 | 780 | 85 | 730 | 83 |
| 7 | 10 | 10 | DIPE | 10 | 800 | 83 | 780 | 83 |
| 8 | 10 | 11 | MTBE | 11 | 820 | 84 | 790 | 85 |

DIPE = Diisopropylether

MTBE = Methyl-tert-butylether

Patentansprüche

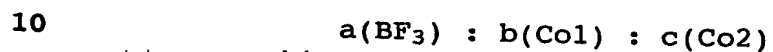
1. Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt
5 an endständigen Vinylidengruppierungen von wenigstens
75 mol-%, bei dem man Isobuten oder isobutenhaltige Kohlen-
wasserstoffgemische in flüssiger Phase in Gegenwart eines
Bortrifluorid-Komplex-Katalysators der Zusammensetzung
- 10 $a(\text{BF}_3) : b(\text{Co1}) : c(\text{Co2})$
polymerisiert, wobei
- 15 - Co1 für wenigstens einen tertiären Alkohol steht,
- Co2 für wenigstens eine unter Wasser, primären Alkoholen,
sekundären Alkohol, Dialkylethern, Alkancarbonsäuren und
Phenolen ausgewählte Verbindung steht,
- 20 - das Verhältnis $c:b$ im Bereich von 0,9 bis 1,8 liegt, und
- das Verhältnis $(b+c):a$ im Bereich von 0,9 bis 3,0 liegt.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Co1 für tert-Butanol steht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei Co2 für Methanol,
Ethanol, 2-Propanol oder 2-Butanol steht.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei Co2 für einen Dial-
kylether steht, worin wenigstens ein Alkylrest ein sekundärer
oder tertiärer Alkylrest ist.
- 35 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Her-
stellung von Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Moleku-
largewicht M_n von 500 bis 50000 Dalton

40

45 AE 292/2001 119/Ab 18.09.2002

Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Vinylidengruppierungen von wenigstens 75 mol-%, bei dem man Isobuten oder isobutenhaltige Kohlenwasserstoffgemische in flüssiger Phase in Gegenwart eines Bortrifluorid-Komplex-Katalysators der Zusammensetzung



polymerisiert, wobei Co1 für wenigstens einen tertiären Alkohol steht, Co2 für wenigstens eine unter Wasser, primären Alkoholen, sekundären Alkohol, Dialkylethern, Alkancarbonsäuren und Phenolen
15 ausgewählte Verbindung steht, das Verhältnis c:b im Bereich von 0,9 bis 1,8 liegt, und das Verhältnis (b+c):a im Bereich von 0,9 bis 3,0 liegt.

20

25

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.